

УДК 546.682.3; 221.1

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО БУФЕРНОГО СЛОЯ ZnS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**А. Н. Беззаботнова<sup>1</sup>, Е. П. Аккузина<sup>2</sup>, А. В. Поздин<sup>3</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3,4</sup> Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> bezzabotnova009@gmail.com

**Аннотация.** Тонкие пленки ZnS перспективны в качестве буферного слоя в солнечных элементах. Для получения тонкопленочного сульфида цинка перспективным является метод химического осаждения из водных сред. Предварительно проведена термодинамическая оценка граничных условий химического осаждения твердой фазы ZnS в реакционных системах  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--CH}_3\text{CSNH}_2$  и  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--CSN}_2\text{H}_4$ .

**Ключевые слова:** термодинамическая оценка, химическое осаждение, тонкие пленки, ZnS

## FORECASTING CONDITIONS OF CHEMICAL DEPOSITION OF A THIN-FILM BUFFER LAYER ZNS FOR SOLAR CELLS

**A. N. Bezzabotnova<sup>1</sup>, E. P. Akkuzina<sup>2</sup>, A. V. Pozdin<sup>3</sup>, L. N. Maskaeva<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3,4</sup> Ural Federal University named after the First  
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup> bezzabotnova009@gmail.com

**Abstract.** Thin ZnS films are promising as a buffer layer in solar cells. For the preparation of thin-film zinc sulfide, the method of chemical precipitation from aqueous media is promising. A preliminary thermodynamic assessment of the boundary conditions for the chemical deposition of the ZnS solid phase in the reaction systems  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--CH}_3\text{CSNH}_2$  and  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--N}_2\text{H}_4\text{CS}$  was carried out.

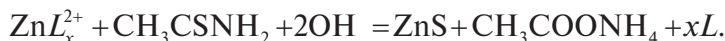
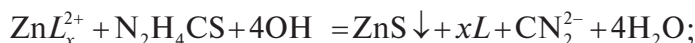
**Keywords:** thermodynamic evaluation, chemical deposition, thin films, ZnS

**Ш**ирокозонный полупроводник сульфид цинка ZnS (3,68 эВ) благодаря уникальным оптическим свойствам, в частности высокой пропускной способности в большом интервале длин волн и низкому коэффициенту отражения, перспективен в качестве буферного слоя в солнечных элементах и позволяет улучшить эффективность преобразования излучения в солнечных элементах [1; 2].

Перспективным методом получения тонких пленок сульфида цинка является химический метод, не требующий сложного и дорогостоящего вакуумного и высокотемпературного оборудования.

Целью настоящей работы являлось прогнозирование условий химического осаждения сульфида цинка в реакционных системах  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--CH}_3\text{CSNH}_2$  и тиомочевины  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{OH--N}_2\text{H}_4\text{CS}$ .

Процесс образования сульфида цинка при использовании его растворимой соли и халькогенизатора (тиомочевины  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  и тиацетамида  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) можно записать следующим образом:



Для определения минимально необходимой концентрации соли цинка, обеспечивающей образование твердой фазы ZnS в изучаемых реакционных системах, использовали следующие выражения:

$$pC_H = \frac{1}{2} p\text{PP}_{\text{ZnS}} - p\alpha_{\text{Zn}^{2+}} -$$

$$- \left( pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_c - pK_w - 2pH + p[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]_{\text{H}} + p\beta_{\text{HAc}} + p\beta_{\text{NH}_3} - 2p\beta_s) \right);$$

$$pC_H = p\text{PP}_{\text{ZnS}} - p\alpha_{\text{Zn}^{2+}} - \left( pk_{\text{H}_2\text{S}} - 2pH + 0,5pK_c + p[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}} + 0,5p\frac{\beta_{\text{H}}}{\beta_s} \right).$$

где  $p$  — показатель (отрицательный десятичный логарифм);  $C_H$  — минимальная концентрация соли цинка, необходимая для образования твердой фазы ZnS;  $\text{PP}_{\text{ZnS}}$  — произведение растворимости сульфида цинка ( $p\text{PP}_{\text{ZnS}} = 23,80$ );  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  — долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию;  $k_{\text{H}_2\text{S}}$  — константа ионизации сероводорода, одного из продуктов разложения тиакарбамида ( $p k_{\text{H}_2\text{S}} = 19,88$ );  $K_c$  — константа гидролитического разложения тиакарбамида ( $p K_c = 22,48$ ), тиацетамида ( $p K_c = 6,0$ );  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}}$  — начальная концентрация халькогенизатора (тиокарба-

мида) в растворе, 0,6 моль/л;  $[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]_{\text{H}}$  — начальная концентрация тиоацетамида, 0,05 моль/л; величины  $\beta_{\text{S}}$  и  $\beta_{\text{ц}}$ , равны:

$$\beta_{\text{S}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HS}^-} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{S}};$$

$$\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HCN}_2^-} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2},$$

где  $k_{\text{HS}^-}$  и  $k_{\text{HCN}_2^-}$  — константы ионизации сероводородной кислоты и цианамида по первой ступени ( $pK_{\text{HS}^-} = 6,99$ ;  $pK_{\text{HCN}_2^-} = 10,33$ );  $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$  — суммарная константа разложения цианамида по двум ступеням ( $pK_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} = 21,52$ ) и сероводорода ( $pK_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 19,88$ );  $pK_{\text{HAc}}$ ,  $pK_{\text{NH}_3}$  — показатели констант диссоциации уксусной кислоты и водного раствора аммиака, соответственно 4,76 и 4,75.

Минимальную концентрацию соли цинка  $pC_{\text{H}}$ , обеспечивающую образование фазы его гидроксида, определяли по формуле:

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{Zn(OH)}_2} - p\alpha_{\text{Zn}^{2+}} - 2pK_{\text{W}} + 2pH_{\text{H}},$$

где  $p\text{PP}_{\text{Zn(OH)}_2}$  — показатель произведения растворимости гидроксида цинка (17,15);  $K_{\text{W}}$  — ионное произведение воды.

Результаты расчетов граничных условий образования  $\text{ZnS}$  и  $\text{Zn(OH)}_2$  в обсуждаемых реакционных системах в виде трехмерных графических зависимостей в координатах «Показатель начальной концентрации соли металла  $pC_{\text{H}}$  — концентрация вводимого лиганда  $[\text{NH}_3]$  —  $p\text{H}$ » раствора приведены на рис. 1.

Концентрационная область, расположенная между поверхностями  $\text{ZnS}$  и  $\text{Zn(OH)}_2$ , соответствует образованию основной фазы — сульфида цинка, ниже плоскости поверхности, ответственной за образование гидроксида цинка слой сульфида цинка будет содержать примесную фазу  $\text{Zn(OH)}_2$ .

Согласно термодинамическому расчету установлено, что при содержании в реакционной ванне от 2 до 5 М водного раствора аммиака сульфид цинка, образующийся в системе  $\text{ZnCl}_2\text{—NH}_3\text{—CH}_3\text{CSNH}_2$ , не будет содержать примесную фазу  $\text{Zn(OH)}_2$  в интервале  $p\text{H}$  8,5–11,5 (рис. 1, а).

Из представленных результатов видно, что беспримесная твердая фаза  $\text{ZnS}$  при осаждении тиомочевинной (рис. 1, б) потенциально образуется в диапазоне  $p\text{H}$  от 12,0 до 14,0. Однако область образования сульфида металла значительно меньше, чем при использовании тиоацетамида.

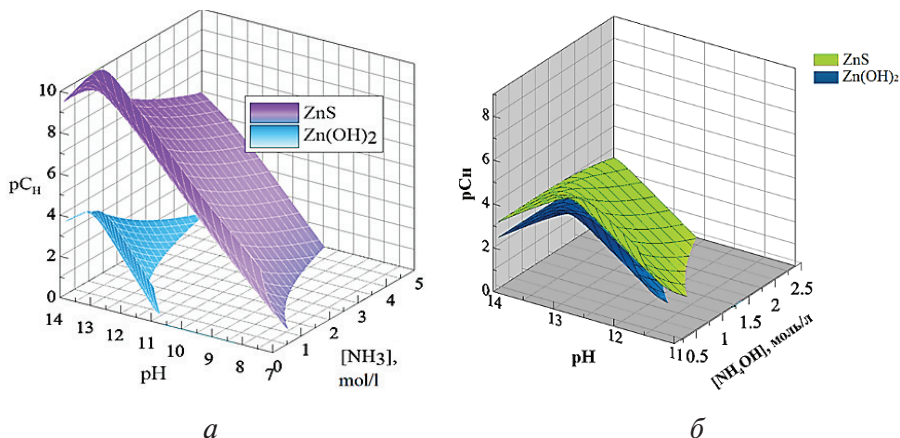


Рис. 1. Граничные условия образования твердых фаз  $\text{ZnS}$  и  $\text{Zn(OH)}_2$  в реакционных системах:

$a - \text{ZnCl}_2\text{--NH}_3\text{--CH}_3\text{CSNH}_2$ ;  $b - \text{ZnCl}_2\text{--NH}_3\text{--N}_2\text{H}_4\text{CS}$   
(расчет проведен при температуре 298 K)

Таким образом, определены концентрационные области и граничные условия образования твердой фазы  $\text{ZnS}$ , а также оценена возможность образования примесной фазы — гидроксида  $\text{Zn(OH)}_2$ . Для получения беспримесного сульфида цинка наиболее перспективен тиоацетамид в качестве халькогенизатора. Формирование тонкопленочного  $\text{ZnS}$  определяется основными параметрами системы: pH среды, концентрацией халькогенизатора, начальным содержанием соли металла и лиганда, а также устойчивостью комплексных форм цинка.

### Список источников

1. Reflection optimization for alternative thin-film photovoltaics / J. Mann [et al.] // J. Photovoltaics. 2013. Vol. 3, no.1. P. 472–475.
2. Optimization of zinc sulfide ( $\text{ZnS}$ ) electron affinity in copper indium sulfide (CIS) based photovoltaic cell / H. Ramli [et al.] // Chalcogenide Lett. 2013. Vol. 10, no. 6. P. 189–195.